

Faculté des sciences
LMD (ST- SM- SNVI)

Support de cours
Chimie 2

CHAPITRE II – 1^{er} Principe de la thermodynamique

Enseignant : Dr. Ramdane BENAZOUZ

(Mise à jour : 28/2/2009)

A la mémoire du Dr Hocine Challal

Université M'hamed Bougara- BOUMERDES

- 2009 -

Chapitre 2 -Premier principe de la thermodynamique

2-1 L'énergie interne, U

L'évolution du système est la conséquence dans l'évolution de son énergie interne qui s'exprime par l'énergie cinétique, potentielle, chimique, mécanique et autre au cours des mouvements qu'effectuent les molécules et les chocs qui en résultent.

On ne peut pas connaître pour l'instant la valeur absolue de l'énergie interne. Tout ce qu'on peut déterminer c'est la différence d'énergie interne entre deux états.

2-2 Le 1^{er} principe ou principe de la conservation

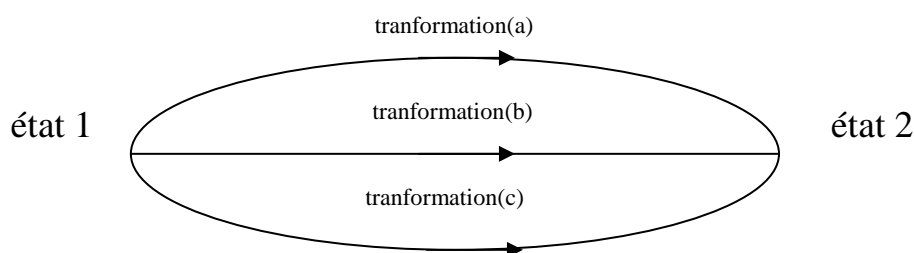
Il repose sur deux concepts fondamentaux :

- L'équivalence entre le travail et la chaleur à raison de 1cal pour 4,18 joules de travail effectué.
- La loi de la conservation de l'énergie (ni création ni perte d'énergie).c'est pourquoi on l'appelle aussi principe de la conservation de l'énergie.

Le bilan thermodynamique $W+Q$ des échanges entre le système et le milieu extérieur demeure constant quelle que soit le type de la transformation qui conduit le système du même état initial au même état final.

Dans le cas général où des formes d'énergies peuvent exister, on fait allusion à l'énergie électrostatique, électromagnétique ou chimiques en dehors des transformations mécaniques qui tiennent compte de la température et des paramètres mécaniques(P,V),le bilan thermodynamique devient,

$$W_1+Q_1+\sum E_1^s = W_2+Q_2 +\sum E_2^s$$
$$W+Q+\sum E^s = \text{cte}$$



Dans les cas les plus fréquents on ne tient pas compte des énergies spécifiques mais juste aux transformations mécaniques.

En ces circonstances le bilan thermodynamique se résume à :

$$W+Q = \text{cte}$$

La constante représente la variation de l'énergie interne du système, ΔU

Alors,

$$W+Q = \Delta U$$

Pour une transformation fermée ou cyclique, l'énergie interne du système reste constante et sa variation est nulle (cas du système clos).

$$\oint dU = 0$$

L'énergie interne est une fonction d'état. Sa variation infinitésimale s'interprète par le différentiel. Le travail et la chaleur ne sont pas des fonctions d'état.

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$V = \text{cte}$, $dU = \delta Q$ ($\delta W = 0$) et pour $T = \text{cte}$ $dU = \delta W$ ($\delta Q = 0$)

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dT$$

En fait l'énergie interne ne dépend que de la température, $U = f(T)$

$$U_A - U_B = f(T_B) - f(T_A) \quad \text{loi de joule}$$

A volume constant, $dU = Q_V = nC_V dT$

2-3 Conséquences

♣ Toute énergie que reçoit un système ne être acquise qu'au dépend d'une perte d'énergie équivalente du milieu extérieure.

♣ On ne peut pas construire une machine qui ne fait que gagner de l'énergie (perpétuité de première espèce)

♣ Dans un système isolé, le travail est converti en chaleur (1 cal = 4,18 joule)

2-4 Applications

Transformation isobare

Pour un système qui évolue à pression constante, la chaleur échangée avec le milieu extérieur représente la variation de l'enthalpie ; $\Delta H = Q_p$.

Transformation isochore

Pour un système qui évolue à volume constant, la chaleur échangée avec le milieu extérieur représente la variation de l'énergie interne $\Delta U = Q_V$.

Transformation adiabatique

Pour un système adiabatique (système isolé) n'échangeant pas de chaleur avec le milieu extérieur, ne manifeste aucun échange de chaleur Q ; la variation de l'énergie interne du système $\Delta U = W$.

$$nC_V dT = -p dV \quad \text{avec } p = nRT/V$$

$$nC_V dT = -nRT dV/V$$

$$\Rightarrow \frac{C_V}{R} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V}$$

2-5 Relation entre C_V et C_p

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Puisque, $H = U + PV$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_v &= \frac{\partial(U + PV)_p}{\partial T} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$$

Comme dU est une différentielle totale et que $U = f(T, V)$, alors

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

En différentiant dU par rapport à T à pression constante on aura

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}_{\text{}} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \cancel{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p}$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right]$$

Pour une mole de gaz parfait, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{P}$, ($V = RT/P$)

$$\text{D'où } \frac{R}{P}(0 + P) = C_p - C_v$$

$\Rightarrow C_p - C_v = R$, relation de Mayer

$C_v = 3/2 R$ pour les monoatomiques et $5/2 R$ pour les diatomiques.

Pour une transformation adiabatique et réversible évoluant de l'état 1 à l'état 2

$$\frac{C_v}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = - \ln \frac{V_1}{V_2} \quad \text{ou} \quad \frac{C_v}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$\Rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\frac{R}{C_v}}$ et enfin après avoir remplacé R par $C_p - C_v$, la forme définitive que prend cette relation s'écrit :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{tel que } \gamma = C_p/C_v$$

les relations entre les autres paramètres d'état peuvent être déduites à partir de l'équation des gaz parfaits et la relation précédente.

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

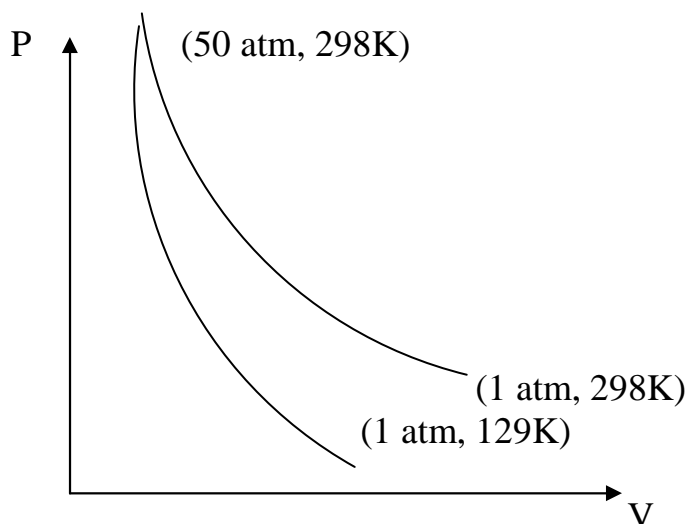
$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma}$$

ou $P_2 V_2^{\gamma} = P_1 V_1^{\gamma}$ càd $PV^{\gamma} = \text{cte}$

Sens physique

Lorsqu'un gaz se détend isothermiquement le système prend de la chaleur de l'extérieur qui apparaît dans l'augmentation de son volume.

Cependant, dans la détente adiabatique le système se refroidit plus rapidement tout en ayant un volume réduit comparativement à l'isotherme :



Interpretation du travail

♦ Transformation isotherme

Au cours de cette transformation la température est maintenue constante .l'état du système est défini par l'équation d'état $P_1V_1=P_2V_2=cte$.

Le travail qui s'effectue avec une pression extérieure

$$W = \int -P_{ext} dV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{ou également} \quad W = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

$$W+Q = \Delta U=0, Q = -W$$

♦Transformation isochore

Cette transformation s'effectue à volume constant

$$W = \int -P_{ext} dV = 0$$

$$Q_v = \Delta U, W=0$$

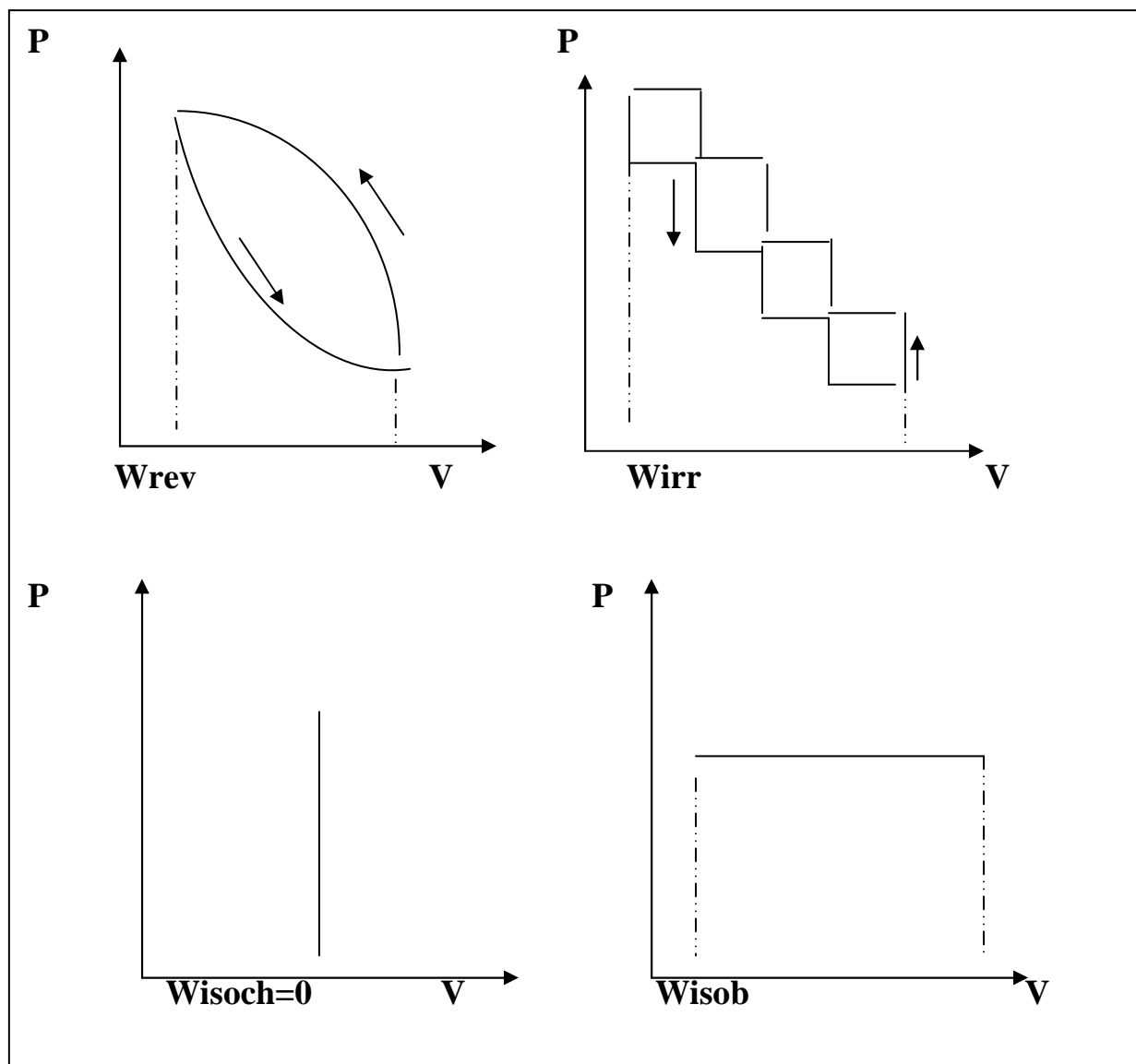
♦Transformation isobare

Le système évolue contre une pression constante, le travail échangé est :

$$W = \int -P_{ext} dV = -P_{ext} \int dV$$

$$U_2 - U_1 = Q - P(V_2 - V_1) \Rightarrow (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1) = Q$$

$$Q_p = \Delta H, (H = U + PV)$$



$W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$, la pression extérieure est la pression finale avec laquelle le système atteint son équilibre ($P_{\text{ext}} = P_2$)

♦ Transformation adiabatique

Au cours d'une transformation adiabatique le travail peut être calculé à partir de 3 relations différentes :

♣ à partir de la variation de l'énergie interne

$$W + Q = \Delta U, \quad Q = 0$$

$$W = \Delta U = n c_v \Delta T$$

♣ à partir de la relation $PV^\gamma = \text{cte}$

$$PV^\gamma = P_1 V_1^\gamma \Rightarrow P = P_1 V_1^\gamma / V^\gamma$$

$$W = - \int P dV$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{P_1 V_1^\gamma}{V^\gamma} dV = \frac{P_1 V_1^\gamma}{1 - \gamma} (V_2^{-\gamma+1} - V_1^{-\gamma+1})$$

♣ à partir de la relation

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

$$PV^\gamma = \text{Cte} = A \Rightarrow P = A V^{-\gamma}$$

$$W = -A \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV = \frac{A}{1 - \gamma} [V^{-\gamma+1}]$$

$$W = - \frac{PV^\gamma}{1 - \gamma} [V^{-\gamma+1}]$$

$$W = \frac{PV_2 - PV_1}{\gamma - 1}$$

Exercices d'application:

Soit une transformation isothermique dans laquelle on comprime un gaz de P_1 à P_2 de manière réversible, calculer le travail reçu par le système

$$P_1 < P_2, W = -nRT \ln P_1 / P_2 > 0$$

Si le gaz est détendu de la même façon exprimer le travail fourni par le système.

$$W = -nRT \ln P_1 / P_2 = -nRT \ln V_2 / V_1, \quad V_2 > V_1 \Rightarrow W < 0$$

Le travail réalisé au cours d'une compression irréversible amenant le gaz de P_1 à P_2 ($P_2 > P_1$)

$$W = - \int P_e dV = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

$$V_2 = nRT / P_2$$

$$V_1 = nRT / P_1$$

$$W = -P_1 \left(\frac{nRT}{P_2} - \frac{nRT}{P_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{P_1}{P_2} \right), W > 0$$

En détente irréversible

$$W = -P_2 \left(\frac{nRT}{P_1} - \frac{nRT}{P_2} \right) = -nRT \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right), W < 0$$

Calculer ΔU , Q , W et ΔH au cours des transformations suivantes :

- compression isotherme réversible de deux moles d'un gaz parfait de 1 à 100 atm à 25°C
- compression isobare contre une pression de 500 atm

Solution :

ΔU et ΔH sont fonction de la température et par conséquent elles sont nulles tant que celle-ci est constante.

$$1) \Delta U = 0$$

$$\Delta H = 0$$

$$Q + W = \Delta U = 0$$

$$Q = -W = +nRT \ln V_2/V_1 \text{ ou } Q = +nRT \ln P_1/P_2$$

$$Q = -22781 \text{ joules}$$

$$W = +22781 \text{ joules}$$

$$2) W = -P_{\text{ext}} \Delta V, V_1 = nRT/P_1 = 48,9 \text{ dm}^3 \text{ et } V_2 = nRT/P_2 = 0,489 \text{ dm}^3$$

$$W = 2,45 \cdot 10^6 \text{ joules}$$

$$\Delta H = n c_p \Delta T$$

$$Q = \Delta H$$

$$\Delta U = \Delta H - nRT$$

On comprime adiabatiquement de l'air pris à 15°C et sous la pression atmosphérique jusqu'à une pression de 10 atm. Calculer sa température et son volume à la fin de la transformation ($\gamma = 1.4$)

Solution :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, T_2 = 288 \left(\frac{10}{1} \right)^{0,286}$$

$$T_2 = 566 \text{ K } (\theta = 283^\circ \text{C})$$

Le volume à la fin de la compression

$$\frac{P_2}{P_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad V_2 = 0,193 \text{ V}$$

